

EUROPEAN PATENT OFFICE

D29

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002296744
PUBLICATION DATE : 09-10-02

APPLICATION DATE : 30-03-01
APPLICATION NUMBER : 2001102470

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : NAKAI YASUSHI;

INT.CL. : G03C 7/407 G03C 7/42

TITLE : PHOTOGRAPHIC PROCESSING COMPOSITION CONTAINING BISTRIAZINE
DERIVATIVE AND IMAGE FORMING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a processing composition for a silver halide color photographic sensitive material which suppresses stain due to the residual sensitizing dye of the sensitive material after processing and does not form a deposit or precipitate even in storage at low temperature.

SOLUTION: The processing composition for a silver halide photographic sensitive material contains a triazine derivative. An image forming method using the processing composition is provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-296744

(P2002-296744A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 7/407
7/42

識別番号

P I

G 0 3 C 7/407
7/42

マークコード (参考)

2 H 0 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2001-102470 (P2001-102470)

(22) 出願日

平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者

鈴木 真
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(73) 発明者

中井 泰史
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人

100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外 5 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピストリアジン誘導体を含有する写真処理組成物及び画像形成方法

(57) 【要約】

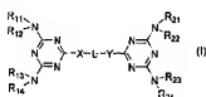
【課題】 処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインの低減が達成され、かつ処理組成物の低温保存時ににおいても析出沈殿物の生じないハロゲン化銀カラー写真感光材料用処理組成物を提供すること。

【解決手段】 トリアジン誘導体を含有するハロゲン化銀写真感光材料用処理組成物、及びそれを用いる画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用写真処理組成物

【化1】



式中、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Lはヘテロ環基を表し、X及びYはそれぞれ独立にN(R₃)、O、Sを表し、R₃は水素原子、C₁—C₆アルキル基を表す。R₁₁とR₁₂とが、及び/又はR₁₃とR₁₄とが、及び/又は、R₂₁とR₂₂とが、及び/又は、R₂₃とR₂₄とがお互いに結合して環を形成してもよい。但し、分子内に—SO₃ M_—CO₂ M_—又は—OHで表される基を少なくとも1つ含有し、ここでMは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はビリジニウムを表す。又、R₁₁、R₁₂、R₂₁及びR₁₄の少なくとも1つと、R₁₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄の少なくとも1つとがお互いに結合して環を形成することはない。更に、上記の式の分子内には、アゾ基を含有しない。

【請求項2】 一般式(1)においてしが6員環以上の含窒素ヘテロ環である請求項1に記載の写真処理組成物。

【請求項3】 一般式(1)においてしが6員環以上であり、且つ窒素を2つ以上含有するヘテロ環である請求項1に記載の写真処理組成物。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載された一般式(1)において分子内にスルホ基とカルボキシル基の片方又是両方を合計2個以上有することを特徴とする写真処理組成物。

【請求項5】 発色現像処理に用いられることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【請求項6】 漂白処理または漂白定着処理に用いられることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【請求項7】 定着処理に用いられることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【請求項8】 請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀感光材料用写真処理組成物を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀カラー

写真感光材料用処理組成物に関し、特に処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインを低減する作用に優れ、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じない組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 デジタルカメラやカラーフィルムの目覚しい進歩の中でハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理においては、高品質の画像を速やかに顧客に提供することが望まれている。しかし従来の処理方法の单なる時間簡短では感光材料中の増感色素が十分洗い出される前に処理が終了することになるため、カラープリントの白地部分において残留した多量の増感色素により画像が着色され鑑賞に耐え難くなつた。またカラーネガティフィルムにおいても最小濃度部の濃度が増加することによりカラーバランスが崩れ適正なプリントが提供できない事態を生じた。

【0003】 さらに近年、高感度な撮影用感光材料において重要な基本技術である平板状ハロゲン化銀粒子の使用は、単位体積あたり用いる増感色素量を多くできることから感度及び感度一粒状比の向上という効果をもたらす一方、処理後の感光材料に残留する増感色素量の増加させている。処理条件によっては、残留増感色素量の増加は無視できなくなり、カラーネガティフィルムの最小濃度部の濃度増加やカラーラバーサルフィルムのハイライト部が着色する現象を生じている。

【0004】 リサーチディスクロージャー20733号には増感色素に起因する残色を除去する方法の一例としてビストリアジニルアミノスチルベンジルホン酸化合物を用いる方法が開示されており、この方法はカラー写真感光材料の処理において広く用いられてきた。特開平6-322936号には溶解性に優れかつ時間短縮を短縮した処理でも残色を低減できるビストリアジニルアミノスチルベンジルホン酸化合物が開示されている。また米国特許第6,153,364号及び同6,153,365号には新規な構造でも安定性の高い化合物を用いた残色低減方法が提案されている。

【0005】 しかし廃容器の低温やリサイクル性の向上または運搬、保管コストの削減等の理由による処理組成物のさらなる濃縮化が望まれており、濃縮化された高塩濃度下でも安定に溶解し、その溶解度以下で用いた場合に時間を短縮した処理においても十分な効果を示し、かつ保管時の化合物安定性に優れた化合物は見出されていなかった。

【0006】

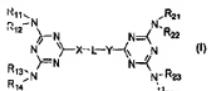
【発明が解決しようとする課題】 したがつて本発明の目的は、処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインの低減が達成され、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じないハロゲン化銀カラー写真感光材料用処理組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、以下の発明により解決された。すなわち

(1) 下記一般式 (I) で表わされる化合物の少なくとも 1 つを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラーワン感光材料用写真乳剤組成物

[142]



〔0008〕式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘトロ環基を表し、 L はヘトロ環基を表す。又、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立に N 、 R_3 、 O 、 S を表し、 R_3 は水素原子、 C_1-C_6 アルキル基を表す。 R_{11} と R_{12} とが、及び/又は、 R_{13} と R_{14} とが、及び/又は、 R_{21} と R_{22} とが、及び/又は、 R_{23} と R_{24} とがお互いに結合して環を形成してもよい。但し、分子内に $-SO_3M$ 、 $-CO_2M$ 、又は $-OH$ で表される基を少なくとも1つ含有し、ここで M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アノニモ二水又はビリジニウムを表す。又、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} の少なくとも1つと、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} の少なくとも1つとがお互いに結合して環を形成することはない。更に、上記の式の分子内には、アゾ基を含むしない。

【0009】(2) 一般式(I)においてしが6員環以上の含窒素ヘテロ環である(1)に記載の写真処理組成物。

【0010】(3) 一般式(I)においてしが6員環以上であり、且つ窒素を2つ以上含有するヘテロ環である(1)に記載の写真処理組成物。

【0011】(4) (1)から(3)のいずれか1項に記載された一般式(I)において分子内にスルホ基とカルボキシル基の片方又は両方を合計2個以上有することを特徴とする写真処理組成物。

【0012】(5) 発色現像処理に用いられることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【0013】(6) 漂白処理または漂白定着処理に用いられることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【0014】(7) 定着処理に用いられることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載された写真処理組成物。

【0015】(8) (1)から(7)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用写真処理組成物を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0016】

【発明の実施の形態】一般式（I）について詳しく説明する

【0017】R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アリル基としては、好ましくは炭素数1-20、より好ましくは1-8、更に好ましくは1-4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、1-ブロピル基、n-ブロピル基、n-オクチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチル基、2-メトキシエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル基、2-(2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エチル基、2、3-ジヒドロキシプロピル基、3、4-ジヒドロキシプロピル基、2、3、4、5、6-ベンタヒドロキシキル基が挙げられる。アリール基としては、好ましくは炭素数6-20、より好ましくは6-10、更に好ましくは6-8の置換もしくは無置換のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3、5-カルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホカルボキシフェニル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、好ましくは炭素数2-8、より好ましくは2-10、更に好ましくは2-8の置換もしくは無置換の、又は1以上の環員のヘテロ環基であり、例えば2-フリル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が挙げられる。

ましくは2・8の置換ましくは無置換のヘテロ環基であり、例えば3, 5-(1, 2, 4-トリアゴール)-ジイル基、3, 5-イソチアゴールジイル基、2, 6-ビリジンジイル基、2, 6-ビラジンジイル基、2, 6-ビリミジンジイル基、3, 6-ビリダジンジイル基、1, 4-フタラジンジイル基が挙げられる。

【0020】X及びYはそれぞれ独立にNR₃、O、Sを表し、R₃で表される置換基は水素原子、炭素数1～6のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、i-ブロピル基、n-ブロピル基などがされる）である。

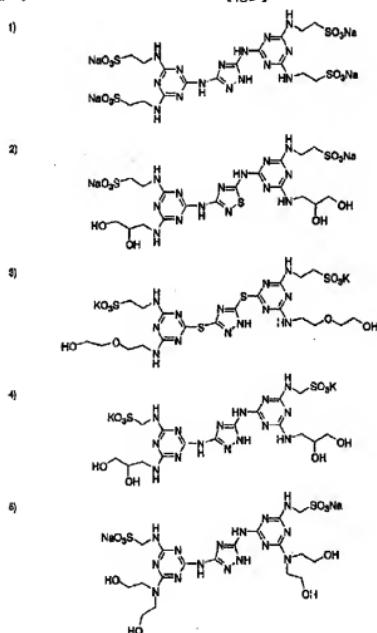
〔00211〕 R_{11} と R_{12} とが、及び/ R_3 は、 R_{13} と R_{14} とが、及び/ R_3 は、 R_{21} と R_{22} とが、及び/ R_3 は、 R_{23} と R_{24} とがお互いに結合して環を形成してもよい。形成する環は5員環又は8員環であることが好ましい。又、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} の少なくとも1つと、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} の少なくとも1つがお互いに結合して環を形成することはない。

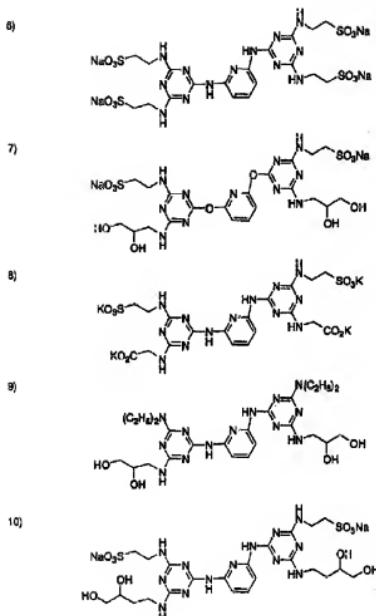
【0022】一般式(1)で表される化合物(以下、「本発明の化合物」ともい)はカルボキシリ基、スルホ基または水酸基を有し、好ましくは分子内にスルホ基とカルボキシリ基の片方又は双方を合計2個以上有する。これらはフリーリードでも塩でもよく、塩の場合の対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アソニウムなどはビリジニウムである。そのうちアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、特に好ましいのはNaおよびKである。アソニウム基としては、例えばアソニウム、トリエチルアソニウム、テトラブチルアソニウムが挙げられ、そのうちアソニウムが好ましい。

【0023】更に、上記一般式(I)で表される化合物の分子内にはアゾ基は含有されない。

【0024】以

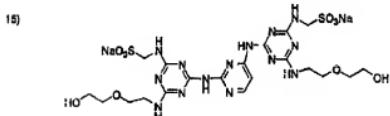
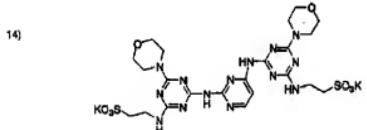
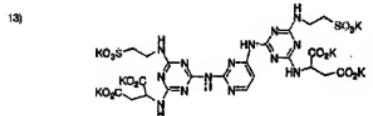
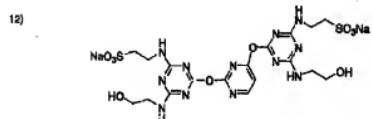
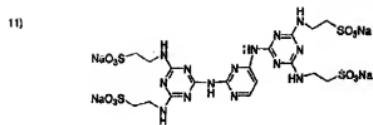
が、本発





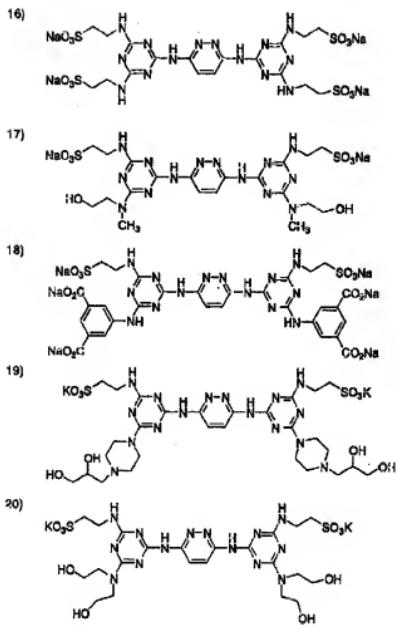
【0027】

【化5】



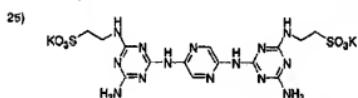
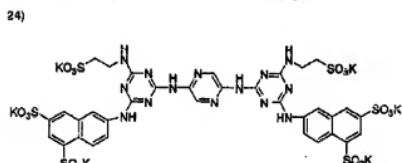
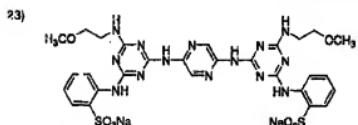
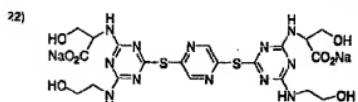
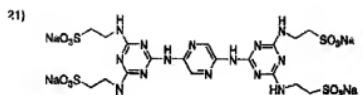
【0028】

【化6】



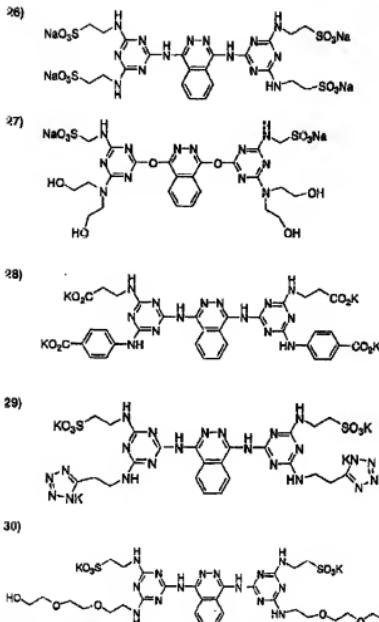
【0029】

【化7】



【0030】

【化8】



【0032】本発明の一般式(1)で表される化合物は、それぞれ1種を用いても複数を併用してもよく、用いる化合物の数と含有させる処理組成物の種類は任意に選ぶことができる。

【0033】次に本発明における処理組成物について詳しく述べる。本発明における処理組成物とは上記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とし、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成を行ふための処理に必要とされる処理組成物を表わし、具体的には発色現像組成物、漂白組成物、漂白定着組成物、定着組成物、水洗組成物及び安定化組成物が挙げられ、さらには黑白現像組成物、反転組成物及び前漂白組成物であってもよく、また上記各処理組成物は、調合処理剤組成物をも包含する。本発明の処理組成物は、好

ましくは発色現像組成物及び黑白現像組成物であり、その中でも発色現像組成物である。とりわけカラープリント材料用の発色現像組成物に適用されたときに、とくに発明の効果が大きい。これらの処理組成物はタンク液または補充液として使用濃度で準備されても、濃縮液として準備されてもよい。本発明の処理組成物が濃縮液の場合、使用に際して水と定められた比率で混合されて補充液またはタンク液として用いられる。本発明の化合物は溶液状態の組成物での析出安定性に優れることを特徴としているので、濃厚液体形態の単液あるいは調合処理剤組成物において発明の効果が大きいが、本発明の化合物を顆粒、錠剤、粉体あるいはスラリー状の各処理剤組成物に用いてもよい。

【0034】また本発明の写真処理組成物は添加物組成物であってもよい。添加物組成物とは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成を行ふための処理に必要とされるタンク液または補充液に処理前または処理中に添加して写真性能を調節する機能を有する組成物である。

【0035】本発明の処理組成物において、一般式(1)の化合物の濃度は使用液において好ましくは、

0.5~2.0mmol/Lであり、より好ましくは0.1~1.5mmol/L。更に好ましくは0.2~1.0mmol/Lである。また本発明の処理組成物が水または他の処理組成物で希釈されたのち使用される場合、処理組成物中の濃度は使用液での濃度に濃縮倍率を掛けた値である。

【0036】本発明の画像形成方法は処理工程の少なくとも1つに本発明の処理組成物を用いる。複数の工程またはすべての工程に本発明の処理組成物を用いてもよい。

【0037】本発明の処理組成物の製造方法にはいくつかの方法があるが、下記の3通りの方法がよい結果を与える。ただし本発明の実施にあたってはその製造方法が下記の3方法に限定されるものではない。

【0038】【方法A】少量の水をあらかじめ混合槽に導き、その中に構成薬品類を攪拌しながら順次投入していく方法。

【0039】〔方法B〕あらかじめ構成薬品類を混合しておいて混合槽中に少量ずつを一気に入れる方法。
【0040】〔方法C〕構成薬品類をあらかじめ適切なグループに分けそれぞれを水または親水性有機溶媒に溶解して濃厚溶液とした後、各濃厚溶液を混合する方法。
また各方法を部分的に取り入れた製造方法も実施でき

【0041】次に本発明の処理組成物が 現像組成物、漂白組成物、漂白定着組成物、定着組成物、水洗組成物及び安定化組成物、添加物組成物である場合について、各組成物について説明する。

【0042】本発明の発色現像組成物はカラー現像主薬を含有するが、公知の芳香族第1級アミンカラー現像薬が好ましく、特にp-フェニレンジアミン誘導体が好ましい。以下に代表例を示すが、これらに限定されるものではない。また、近年黑白感材の中には、カブラーが黒色に発色するよう添加されており、汎用の発色現像液を用いて黑白画像を形成するものもあるが、本発明の処理組成物はこの種の感光材料にも適用される。

【0043】1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

2) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-メチルアニリン

3) 4-アミノ-N-(β -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン

4) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
 5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン

6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロビル)アニリン

7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン

8) 4-アミノ-N-エチル-N- (β -メタンスルホンアミドエチル) -3-メチルアニリン
 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3- (β -ヒドロキシエチル)アニリン
 10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- (β -メトキシエチル)アニリン
 11) 4-アミノ-3-メチル-N- (β -エトキシエチル) -N-エチル-アニリン
 12) 4-アミノ-3-メチル-N- (3-カルバモイルプロピル) -N-ヒドロキシエチル
 13) 4-アミノ-3-メチル-N- (4-カルバモイルブチル) -N-ヒドロキシエチル
 14) N- (4-アミノ-3-メチルフェニル) -3-ヒドロキシピロリジン
 15) N- (4-アミノ-3-メチルフェニル) -3-ヒドロキシメチルピロリジン
 16) N- (4-アミノ-3-メチルフェニル) -3-ヒドロキシカルボキサミド

【0044】上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち、例示化合物5)、6)、7)、8)及び12)が好ましく(好ましく、5)及び8)が特に好ましい。これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固状状態において通常、硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、N,N-ビス(スルホン酸エチル)ヒドロキシアミン塩等である。また対塩をもたないフリー体として添加されてもよい。上記酰胺族第1族アミン現像主薬の濃度は使用液において好ましくは4~100mmol/Lであり、より好ましくは6~50mmol/Lであり、さらに対塩は8~25mmol/Lである。

【0045】本発明の発色現像組成物には発色現象主薬の析出を防止する化合物を添加してもよく、ポリエチレングリコール、アリールスルホン酸類、アルキルスルホン酸類あるいは特開平1-174643号記載の尿素化合物が挙げられる。このうち写真性への影響が特に小さくかつ良好な効果を示すジエチレングリコール、ポリエチレングリコール300、p-トルエンスルホン酸及びその塩、炭素数5から9の直鎖アルキルスルホン酸及びその塩である。p-トルエン素が特に好ましい。

【0046】本発明の発色現像組成物はカラー現像主薬の空気酸化による劣化を防止する化合物すなはち保恒剤を含有するこれが好ましい。無機保恒剤としては硫酸塩及びヒドロキシルアミンが好ましく、これらは顯著な保恒作用を示し、さらに有機保恒剤と併用することも好ましい。硫酸塩及びヒドロキシルアミンは対象感材によっては発色現像過程において写真特性に好ましくない影響を与える場合があるため、どちらか一方のみを含有させる場合、あるいは実質的に含有させず有機保恒剤のみを用いる場合もある。

【0047】有機保湿剤としては、ヒドロキシアミン類

導体、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、アルコール類、縮環式アミン類、環状アミド類、サリチル酸類、ポリエチレンイミン類、アルカノールアミン類、芳香族ボリヒドロキシ化合物類、特開平3-56456号、同3-33845号記載されているヒドロキシルアミン誘導体や同3-33846号、同6-148841に記載の化合物が好ましい。

【0048】ヒドロキシルアミン誘導体はアルカノールアミン類と併用することが、前述処理における発色現像液の安定性向上の点から好ましい。ヒドロキシルアミン類と併用して特に好ましい化合物としてはトリソアプロパノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。また環状アミン化合物と併用することも好ましく、その中ではε-カプロラクタムが特に好ましい。

【0049】本発明の発色現像組成物のpHは9.5~13.5が好ましく、それから調製されるカラー現像液は好ましくはpH9.0~12.2であり、より好ましくはpH9.9~11.2である。pHを保持するためには緩衝剤を添加するのが好ましく、緩衝剤としては炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩といった無機塩のカリウム塩またはナトリウム塩が好ましい。またラースルホサリチル酸、β-アラニン、プロリノン、トリスピロキシアミノメタン等の有機化合物も好ましく用いられるが、本発明はこれらの化合物に限定されない。上記緩衝剤の濃度はカラー現像補充剤の濃度として0.1mol/L以上、特に0.1~0.4mol/Lとなるように含有させる。

【0050】本発明の発色現像組成物にはカルシウム、マグネシウム等の沈殿防止剤である各種キレート剤を添加することができる。キレート剤1種用いても2種以上用いてよい。好ましい化合物としてはニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N、N、N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N、N、N'、N'-テトラメチレンスルホン酸、エチレンジアミンコハク酸(s、s体)、2-ホスホノブタナー-1、2、4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、2-2ジヒドロキシベンゼン-4、6-ジスルホン酸等が挙げられる。キレート剤の量はカラー現像液中の金属イオンを隠蔽するのに十分な量であればよく、通常0.1g/L~1.0g/L程度になるよう添加する。

【0051】本発明の発色現像組成物には必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としてはポリアルキレンオキシカート、1-フェニル-3-ビラゾリドン類、アルコール類、カルボン酸類等が挙げられる。

【0052】本発明の発色現像組成物には必要により任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等の金属ハロゲン化物及び含窒素複素環化合物に代表される有

機カブリ防止剤が挙げられる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソイミダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンゾイミダゾール、2-チアゾリルカルチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアゾイドリジン、アデニン等が挙げられる。またその他アルキルカルボン酸、アリルカルボン酸糖類を必要に応じて添加してもよい。

【0053】本発明に適用される発色現像においてカラープリント感材の場合、処理温度は好ましくは30~55°Cであり、より好ましくは35~50°C、さらに好ましくは38~45°Cである。現像時間は好ましくは5~90秒であり、より好ましくは8秒~60秒、さらに好ましくは10秒~45秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m²あたり、1.5~200mLが適当であり、好ましくは20~120mL、より好ましくは30~60mLである。

【0054】カラーネガティブフィルムの場合、処理温度は好ましくは30~55°Cであり、より好ましくは35~50°Cであり、更に好ましくは38~45°Cである。現像時間は好ましくは4.5秒~5分であり、より好ましくは6秒~4分、さらに好ましくは9.0秒~3分15秒である。補充量は少ない方が好ましいが24ex/p、1本あたり、10~200mLが適当であり、好ましくは1.2~60mL、より好ましくは1.5~30mLである。

【0055】カラーリバーサルフィルムの場合、処理温度は好ましくは32~45°Cであり、より好ましくは35~40°Cであり、更に好ましくは36、5~39、5°Cである。現像時間は好ましくは4分~8分であり、より好ましくは5分~7分、さらに好ましくは5分30秒~6分30秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m²あたり、1000~3000mLが適当であり、好ましくは500~2800mL、より好ましくは2000~2400mLである。

【0056】特開平11-174643号、特開平11-194461号及び特開平11-194462号に記載されている補充液を濃縮化した発色現像組成物は好ましい類の例である。

【0057】本発明の漂白組成物及び漂白定着組成物において用いられる漂白剤としては、公知の漂白剤を用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩(例えばアミノボリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩)、過硫酸、過酸化水素などが好ましい。また2種以上の漂白剤を混合して用いてよい。

【0058】これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速性と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(II)

1) の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸またはそれらの塩を列挙すると、生分解性のあるエチレンジアミンコハク酸(s, s-体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1、3-ブロビレンジアミン四酢酸、ニトロリ三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノジ酢酸などの化合物を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、リチウムまたはアンモニウム塩のいずれでもよい。またキレート剤を第二鉄錯塩形成に必要な量以上に過剰に用いてもよい。漂白液または漂白定着液中の漂白剤濃度は使用液で0.1~1.0mol/L、好ましくは0.5~0.5mol/L、より好ましくは0.1~0.5mol/Lである。

【0059】漂白組成物または漂白定着組成物に緩衝剤を添加するのも好ましい。緩衝剤は意図するpHにより選択されるが好ましい化合物としては、コハク酸、マレイン酸、グリコール酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、スルホコハク酸、酢酸等の有機酸またはイミダゾール、ジメチルイミダゾール等の有機塩基、あるいは特開平9-211819号に記載の一般式(A-a)及び一般式(B-b)で表わされる化合物が挙げられる。これらの化合物の添加量は使用液において0.005mol/L~3.0mol/Lが好ましく、さらに好ましくは0.05mol/L~1.5mol/Lである。漂白液のpH領域はpH2~7が好ましく、pH3~6が特に好ましい。漂白定着の場合pH3~8が好ましく、pH4~7がさらに好ましい。

【0060】本発明に適用されるカラーブリント感材の漂白定着において、処理温度は好ましくは30~55°Cであり、より好ましくは35~50°C、さらに好ましくは38~45°Cである。漂白時間は好ましくは5~90秒であり、より好ましくは8秒~60秒、さらに好ましくは10秒~45秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m²あたり、2.0~2000mLが適当であり、好ましくは2.5~120mL、より好ましくは3.0~50mLである。

【0061】カラーネガティブフィルムの漂白において、処理温度は好ましくは30~55°Cであり、より好ましくは35~50°Cであり、更に好ましくは38~45°Cである。漂白時間は好ましくは1.2秒~2分であり、より好ましくは1.5秒~1分15秒、さらに好ましくは1.8秒~60秒である。補充量は少ない方が好ましいが2.4e xp. 1本あたり、2.5~50mLが適当であり、好ましくは3~2.5mL、より好ましくは4~12mLである。

【0062】カラーリバーサルフィルムの漂白において、処理温度30~45°Cであり、好ましくは33~40°Cであり、より好ましくは37~39°Cである。漂白

時間は4分~8分であり、好ましくは5分~7分、さらに好ましくは5分30秒~6分30秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m²あたり、1.60~4.00mLが適当であり、好ましくは1.80~3.00mL、より好ましくは2.00~2.50mLである。

【0063】本発明の漂白定着組成物及び定着組成物において使用される定着剤は、公知の定着剤、すなはちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩、チオシアノ酸ナトリウム、チオシアノ酸アンモニウム等のチオシアノ酸塩、エチレンビスグリコール酸、3、6-ジチア-1、8-オクタジオールや特開平4-317055号に記載のチオエーテル化合物、チオ尿素類あるいは特開平4-143757号及び特開平4-230749号記載のメソイオン化合物等の水溶性ハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、特にチオ硫酸アンモニウムの使用が好ましい。定着液または漂白定着液中の定着剤濃度は0.3~2.0mol/Lが好ましく、さらに好ましくは0.5~1.5mol/Lである。

【0064】定着組成物に緩衝剤を添加することが好ましいことは前述の通りであるが、漂白定着組成物において緩衝剤を添加するのが好ましい。好ましい緩衝剤としてはイミダゾール、ジメチルイミダゾール等のヘテロ環有機塩基、タウリン等のアミノアルキレンスルホン酸、またはコハク酸、マレイン酸、マロン酸等の2塩基酸類が挙げられる。pHは3~8が好ましく、さらにpH4~7が好ましい。

【0065】本発明の漂白定着組成物、定着組成物には、保恒剤として亜塩酸イオンを放出する化合物すなはち亜塩酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩等を含有することが好ましく、これらはカリウム塩、ナトリウム塩またはアンモニウム塩として添加されることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸、p-アミノベンゼンスルフィン酸等のアリールスルフィン酸を含有することも好ましい。これらの化合物は使用液において0.02~1.0mol/Lに含有させることができが好ましい。保恒剤としては上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物あるいはカルボニル化合物を添加してもよい。

【0066】本発明の漂白定着組成物、定着組成物には画像保存性向上のため安定な銀イオンを形成するメルカブトトリアゾール、アミノルカブトトリアゾール、N-メチルメルカブトイミダゾール等のメルカブト含窒素ヘテロ環化合物や現像液の洗い出しを促進する特開平5-303185号に記載のビスマジン類及びビスマジン類あるいはモノマジン類を添加してもよい。その他本発明の漂白定着組成物、定着組成物にはポリエチレンジコールやボリビニルビロリドン等のポリマー類、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添

加してもよい。

【0067】本発明が適用されるカラープリント感材の漂白定着において、処理温度、漂白定着時間及び補充量は前述のとおりである。カラーネガティブフィルムの定着において、処理温度は好ましくは30～55°Cであり、より好ましくは35～50°Cであり、更に好ましくは38～45°Cである。漂白時間は好ましくは20秒～2分であり、より好ましくは30秒～1分40秒、さらに好ましくは35秒～1分20秒である。補充量は少ない方が好ましいが24ex/p. 1本あたり、4～60mLが適当であり、好ましくは5～40mL、より好ましくは6～30mLである。

【0068】カラーリバーサルフィルムの定着において、処理温度は好ましくは30～45°Cであり、より好ましくは33～40°Cであり、更に好ましくは37～39°Cである。定着時間は好ましくは2分～6分であり、より好ましくは3分～5分、さらに好ましくは3分30秒～4分30秒である。補充量は少ない方が好ましいが感光材料1m²あたり、8.00～20.00mLが適当であり、好ましくは9.00～15.00mL、より好ましくは10.00～12.50mLである。

【0069】本発明の水洗成膜物には残存するマゼンタカッラーに起因する色素の退色やステインの生成を防止するためホルマリン、アセトアルデヒド、ビルビンアルデヒド、米国特許第4921779号記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物あるいは特開平5-34889号記載のN-メチロール化合物を添加してもよい。またp-トルエンスルファン酸、m-カルボキシベンゼンスルファン酸、p-アミノベンゼンスルファン酸等のアリールスルフィン酸を含有することは好ましい。また水切り剤として界面活性剤、碳水化合物としてキレート剤、pH調整にための緩衝剤、消泡剤、防歯剤や殺菌剤等を必要に応じて添加してもよい。好ましいpHは4～10であり、さらに好ましくは5～8である。温度は感光材料の用途、特性等で種々設定しうるが、一般には20°C～50°C、好ましくは25°C～45°Cである。

【0070】本発明の処理組成物を用いて処理される写真要素は、感光材料として通常のハイケン化銀、例えば塩化銀、臭化銀、臭ヨウ化銀、塩臭化銀、塩ヨウ化銀及びそれらの混合物等のいずれも含有することができる。一つの態様では、この写真要素は少なくとも5.0m o l %以上の塩化物、より好ましくは少なくとも9.0m o l %以上の塩化銀を含有する高塩化銀要素であり例えばカラープリント感材に用いることが多い。

【0071】別の態様では、少なくとも一種の乳剤は主として臭化銀(少なくとも5.0m o l %の臭化銀)である。最も好ましくはこの写真要素が一種以上の色記録を有し、各色記録はカラーネガティブフィルム及びカラーリバーサルフィルムに用いられるような一種以上の主と

して臭化銀乳剤を有する。本発明を実施して処理される写真要素は単色要素もしくは多色要素となることができる。またこの要素には当財技術分野では公知の磁気記録層も有することができる。

【0072】図々の写真要素の詳細は例えばリサーチデイスクロージャー(以下RDと略す。)に記載されており、RD17643 23～27ページ、RD18716647～650ページ、RD307105 866～868ページ、873～879ページ、RD36544 501～541ページを参照することができる。これらは有用なハログン化銀乳剤(オガまたはボジン)及びその調製方法、各種増感剤、色素形成カッラー、画像色素安定化剤、染料、紫外線吸収剤、フィルター、ペインダー、硬膜剤、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤、スタチク防止剤、マット剤、紙及びフィルム支持体、あるいはネガ像及びボジ像形成カッラー要素の種々の画像形成法等に関するものである。

【0073】本発明の処理組成物が、補充液として構成される場合は、使用液に含まれる全成分を一つの組成物に含ませた形態すなわち剤構成とするのが有利であるが、発色現像組成物や漂白定着組成物等において構成成分を長期間接触させたいことがある場合は、構成成分を2つ以上の液剤又は固形剤あるいはその両方に分離して2剤あるいは3剤構成の処理組成物としてもよく、このような調合処理剤の構成を、通常国際規格ISO5989の呼称に従い、2、3パート構成と呼んでいる。本発明の処理組成物はパートに分割することにより発明の効果や特徴が失われるものではない。このうち発色現像組成物に関してはとりわけ1パート構成が望ましい。

【0074】本発明の処理組成物の容器には内容物に応じた公知の材料を用いることができ、容器が単一の材料から作られても、複合材料、例えば気体透過性の高い材料とアルカリに安定性の高い材料からなる複合材料によつて作られてもよい。リユース、リサイクル性の観点からは容器が単一素材で構成されることが好ましい。容器に用いられる材料は、ポリエチル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、エポキシ樹脂、ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、PV A、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン樹脂であり、その中でもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエチル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂を单一素材として構成された容器が好ましく、その中でもポリエチレン樹脂が好ましく、さらに高密度型ポリエチレン樹脂(HDPE)が容器材料として好ましい。

【0075】本発明に用いられる容器の材料には処理組成物に影響を与えない限り、カーボンブラック、チタンホワイト、顔料、炭酸カルシウム、材料に相溶性のある

可塑剤等を含ませることもできる。容器の材料として好ましくは材料中のポリエチレンの比率が85%以上で可塑剤を含まないものがよく、さらに好ましくは材料中のポリエチレンの比率が95%以上で可塑剤を含まないものがよい。

【0076】本発明の処理組成物を充填する容器の形状と構造は、目的に応じて任意に設計することができる。定型ボトルのほか、特開平1-235950号に記載の伸縮自在型、特開昭62-134626号に記載のフレキシブル隔壁つきの容器等も使用することができる。特開平1-1-282148号に記載の容器は容量、スペース効率、独立性、形状保存性及びリユース、リサイクルの点から本発明の処理組成物の容器として特に好ましい。本発明の複数の組成物が同じ形状と容積を有する单

一の構成材料で作られた容器に充填され、さらにそれらの容器が単一のカートリッジ内に組み込まれているキットは好ましい態様であり、特開2000-3014号に記載のカートリッジを例として挙げることができる。カートリッジにおいて処理組成物の組み合わせは任意に選ぶことができる。特開平1-295858号、特開平1-1-288068号に記載のカートリッジは処理組成物、添白組成物、定着組成物が組み込まれた好ましい態様である。

【0077】

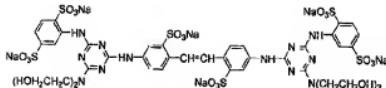
【実施例】以下に、処理組成物の沈殿析出に対する安定性及び写真特性を示すことにより、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(1) 発色現像組成物の調製

本発明の化合物	表1参照
蛍光増白剤 (FL-1)	1.75 g
トリソイプロパンールアミン	34.0 g
エチレンジアミン4酢酸	15.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.80 g
ポリエチレングリコール平均分子量3000	40.0 g
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	2.0 g
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)	
ヒドロキシルアミン	55.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタヌスルホンアミドエチル)アニリン・3/2硫酸塩・モノハイドレード	
水酸化カリウム	55.0 g
水酸化ナトリウム	19.0 g
炭酸カリウム	24.0 g
水を加えて全量	1000.0 g
pH	10.00 mL
	13.2

【化9】



FL-1

【0078】(2) 感光材料試料の調製

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆した支持体の表面にコロナ放電処理を行った後、ドテシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層から第七層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラーラ写真感光材料P-1を作成した。各写真構成層用の塗布液は以下のように作成した。第五層塗布液調製

シアノカプラー (ExC) 300 g、色像安定剤 (Cp

d-1) 250 g、色像安定剤 (Cpd-14) 30 g、色像安定剤 (Cpd-15) 100 g、色像安定剤 (Cpd-16) 80 g、色像安定剤 (Cpd-17) 50 g、色像安定剤 (Cpd-18) 10 gを、溶媒 (Solvent-6) 230 gと酢酸エチル350 mLに溶解し、この液をドテシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25 g含む10%ゼラチン水溶液6500 gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。

【0079】一方、塩臭化銀乳剤C (立方体、平均粒子

サイズ0.40μmの大サイズ乳剤Cと0.30μmの
小サイズ乳剤Cとの5:5混合物(銀モル比)。粒子サ
イズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各
サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を、塩化銀乳剤を基
本とする粒子表面の一部に局在させた。)を調製した。
【0080】この乳剤には下記に示す赤感性増感色素G
およびHが、銀1モルあたり大サイズ乳剤Cに対しては
それぞれ9.0×10⁻⁵モルまた小サイズ乳剤Cに対しては
12.0×10⁻⁵モルそれぞれ添加されている。またこの乳剤の化学熱成は硫黄増感剤と金増感剤を
添加して最適に行われた。

【0081】前記乳化分散物Cと塩臭化銀乳剤Cとを混

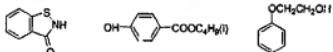
合溶解し、下記の組成となるように第五層塗布液を調製
した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

【0082】第一層から第四層および第六層、第七層の
塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。各層の
ビラチン硬化剤としては1-オキシ-3、5-ジクロロ
-s-トリアジンナトリウム塗を用いた。また各層にA
b-1、Ab-2、Ab-3およびAb-4をそれぞれ
全量が1.5、0mg/m²、6.0、0mg/m²、5.
0mg/m²および10.0mg/m²となるように添
加した。

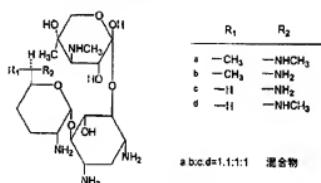
【0083】

【化10】

(Ab-1) 防腐剤 (Ab-2) 防腐剤 (Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤

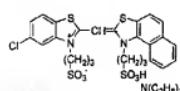


【0084】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の
分光増感色素をそれぞれ用いた。

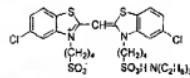
【0085】青感性乳剤層

【化11】

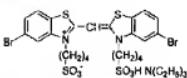
(増感色素A)



(増感色素B)



(増感色素C)



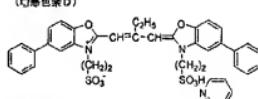
【0086】(増感色素A及びC)をハロゲン化銀1モル
当たり、大サイズ乳剤に対しては0.42×10⁻⁴モ
ル、小サイズ乳剤に対しては0.50×10⁻⁴モル添

加した。増感色素Bをハロゲン化銀1モルあたり、大サ
イズ乳剤に対しては3.4×10⁻⁴モル、小サイズ乳
剤に対しては4.1×10⁻⁴モル添加した。)

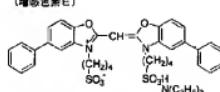
緑感性乳剤層

【化12】

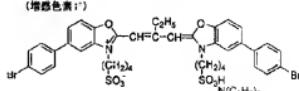
(緑感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)

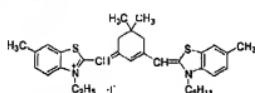


【0087】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル添加した。増感色素Eをハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加した。また増感色素Fをハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)

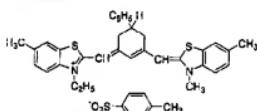
赤感性乳剤層

【化13】

(増感色素G)



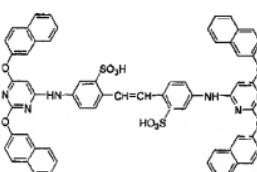
(増感色素H)



【0088】(増感色素G及びHをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては $1.0 \times 7 \times 10^{-5}$ モル添加した。さらに下記の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モルあたり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【化14】

(化合物I)



【0089】青感性乳剤層(第一層)、緑感性乳剤層(第三層)および赤感性乳剤層(第五層)に対し1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカバドテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。

【0090】第二層、第四層、第六層および第七層にもそれぞれ $0.2 \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $0.2 \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $0.6 \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $0.1 \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。

【0091】青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1、3、3a、7-テトラゾインデンをそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。

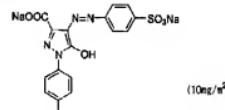
【0092】赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を $0.05 \text{g}/\text{m}^2$ 添加した。

【0093】第二層、第四層および第六層にカテコール-3、5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ $6 \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $6 \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $18 \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。

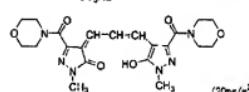
【0094】イラジエーション防止のために以下の染料(カッコ内は塗布量を示す。)を添加した。

【0095】

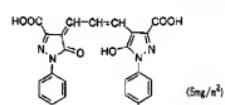
【化15】



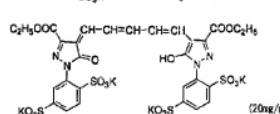
(10mg/m²)



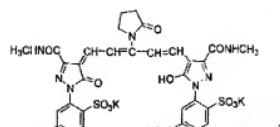
(20mg/m²)



(5mg/m²)



(20mg/m²)



(20mg/m²)

【0096】(層構成)以下に各層構成を示す。数字は塗布料(g/m²)を示す。ハロゲン化銀乳剤は緑塗布換算量を示す。

【0097】支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂ : 含有率 1.6 質量%、ZnO : 含有率 4 質量%) と螢光増

白剤 (4、4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン 含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青) を含む)

第一層 (青感性乳剤層)

塩基化銀乳剤 A (立方体、平均粒子サイズ 0.74 μm の大サイズ乳剤 A と 0.65 μm の小サイズ乳剤 A の 5:5 混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.08 と 0.10。サイズとも塩基化銀 0.3 モル% を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

ゼラチン	0.24
イエローカラー (E x Y)	1.25
色像安定剤 (Cpd-1)	0.57
色像安定剤 (Cpd-2)	0.07
色像安定剤 (Cpd-3)	0.04
溶媒 (Solv-1)	0.07
溶媒 (Solv-2)	0.21.

【0098】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-4)	0.09
混色防止剤 (Cpd-5)	0.018
安定剤 (Cpd-6)	0.13
混色防止剤 (Cpd-7)	0.01
溶媒 (Solv-1)	0.06
溶媒 (Solv-2)	0.22.

【0099】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩基化銀乳剤 B (立方体、平均粒子サイズ 0.45 μm の大サイズ乳剤 B と 0.35 μm の小サイズ乳剤 B の 1:3 混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.10 と 0.08。サイズとも塩基化銀 0.4 モル% を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)

ゼラチン	0.14
マゼンタカラー (E x M)	1.36
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.15
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.05
紫外線吸収剤 (UV-3)	0.03
紫外線吸収剤 (UV-4)	0.02
色像安定剤 (Cpd-2)	0.04
混色防止剤 (Cpd-4)	0.02
安定剤 (Cpd-6)	0.002
色像安定剤 (Cpd-8)	0.09
色像安定剤 (Cpd-9)	0.02
色像安定剤 (Cpd-10)	0.03
色像安定剤 (Cpd-11)	0.01
溶媒 (Solv-3)	0.0001
溶媒 (Solv-4)	0.11
溶媒 (Solv-5)	0.22
	0.20.

【0100】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0.71
------	------

混色防止剤 (C p d - 4)	0. 06
混色防止助剤 (C p d - 5)	0. 013
安定剤 (C p d - 6)	0. 10
混色防止剤 (C p d - 7)	0. 007
溶媒 (S o l v - 1)	0. 04
溶媒 (S o l v - 2)	0. 16。

{0101}

第五層（赤感性乳剤層）

塙奥化銀乳剤C（立方体、平均粒子サイズ0.40μmの大サイズ乳剤Cと0.30μmの小サイズ乳剤Cとの5:5混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも奥化銀0.5モル%を塙化銀を基とする粒子表面の一部に局在させた。）

ゼラチン	0.20
シアソカブラー（ExC-1）	1.11
シアソカブラー（ExC-2）	0.15
色像安定剤（Cpd-1）	0.10
色像安定剤（Cpd-14）	0.25
色像安定剤（Cpd-15）	0.03
色像安定剤（Cpd-16）	0.10
色像安定剤（Cpd-17）	0.08
色像安定剤（Cpd-18）	0.05
波媒（Solvay-5）	0.01
	0.23

[0103]

第十四 (些列總吸收層)

ゼラチン	0.46
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.14
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.05
紫外線吸収剤 (UV-3)	0.04
紫外線吸収剤 (UV-4)	0.06
遮光 (Solvay-7)	0.25

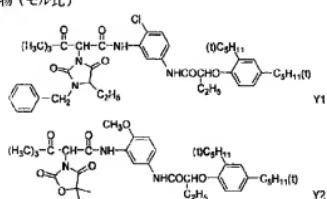
[01031]

第七回（但讀圖）

ゼラチン	1.00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体	
(変性度 17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤 (C ₈ D ₄ -1.3)	0.01

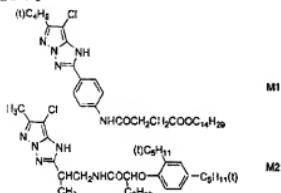
(E × Y) イエローカブラー

[化161]

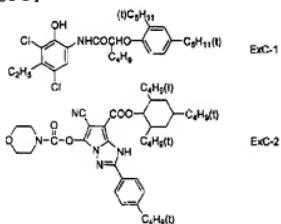


【0104】(ExM) マゼンタカブラー
M1とM2の60:40混合物(モル比)

【化17】



【0105】(ExC) シアンカブラー
ExC-1とExC-2の60:40混合物(モル比)
【化18】

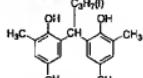


【0106】
【化19】

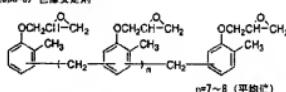
(Cpd-1) 色像安定剤



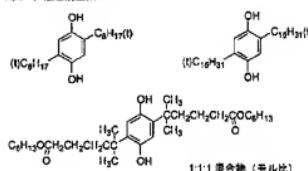
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



(Cpd-4) 湿度防止剤



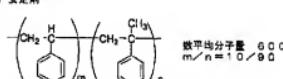
【0107】

【化20】

(Cpd-5) 混色防止剤



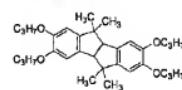
(Cpd-6) 安定剤



(Cpd-7) 湿度防止剤



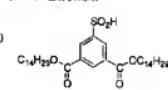
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



(Cpd-10) 色像安定剤



【0108】

【化21】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	38. 5°C	45秒	45mL
漂白定着	38. 0°C	45秒	35mL
リンス1	38. 0°C	20秒	—
リンス2	38. 0°C	20秒	—
リンス3	38. 0°C	20秒	—
リンス4	38. 0°C	20秒	175mL
乾燥	80°C		

(注)

* 感光材料1m²あたりの補充量

** 富士写真フィルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装着し、リンス(3)からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同様で送られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮液はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは(4)から(1)への4タンク向流方式とした。

【0114】各処理液の組成は以下の通りである。

【0115】

(発色現像液)	【タンク液】
水	800mL
本発明の化合物	2mmol
蛍光増白剤(FL-1)	0.35g
トリイソプロパノールアミン	8.8g
ポリエチレングリコール平均分子:300	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g
塩化カリウム	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタノスルホンアミドエチル)アニリン	
・3,2/2硫酸塩・モノハイドレード	4.8g
炭酸カリウム	26.3g
水を加えて全量	1000mL
pH(25°C、硫酸とKOHで調整)	10.15

発色現像補充液には(1)で調製した発色現像組成物を

【0116】

3.8倍に水で希釈した液を用いた。

(漂白定着液)	【タンク液】	【補充液】
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム(750g/mL)	107mL	214mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(6.7%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL

pH (25°C、硝酸とアンモニア水で調整) 6.5 6.5.

【0117】

(リンス液)	(タンク液)	(補充液)
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水(電導度5μs/cm以下)	1000mL	1000mL
pH (25°C)	6.5	6.5

(4) 評価

(i) 沈殿析出に対する安定性

調製した発色現像組成物をガラスボトルに入れて-5°C及び室温において4週間保存した。試験結果の評価は経時後の液状を視覚によって判定し、著しい沈殿を生じた水準を××、明らかに沈殿を生じた水準を×、わざわざ沈殿が認められた水準を△、沈殿を生じないが濁りのある水準を○、濁りも沈殿も認められず全く透明な水準を◎とする5段階評価を行った。

【0118】(ii) カラーベーバー処理での写真特性
現像処理を実施した未露光の感光材料試料について 1

50mmΦ積分球を装着した日立製作所(株)製U-3 500型分光光度計を用いて反射スペクトルを測定し、450nmの吸光度をD_Bとした。次に各試料を40°Cの蒸留水を用いて5分間水洗し、乾燥した後同じ測定を行い、このときの450nmの吸光度をD_{BW}とした。

【0119】下式に基づき△D_Bを求め、残留増感色素に起因するステインの程度を評価した。

$$[0120] \Delta D_B = D_B - D_{BW}$$

(iii) 結果

【表1】

試料	添加化合物	添加量(mmol)	析出評価(-5°C)	析出評価(室温)	写真特性評価(△D _B)	備考
1-1	なし	-	◎	◎	0.020	比較例
1-2	F1-1,2	1.5	××	×	0.005	比較例
1-3	1.3	1.5	◎	◎	0.005	本発明
1-4	2.0	1.5	○	◎	0.007	本発明
1-5	2.2	1.5	◎	◎	0.008	本発明

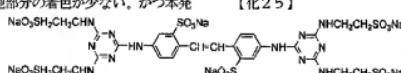
【0121】化合物F1-1,2を用いた試料1-2(比較例)は、残留増感色素に起因するステインは本発明の化合物と同等または近いレベルであるが、処理組成物の経時により沈殿を生じる。試料1-1(比較例)では沈殿を生じないため、沈殿は添加した化合物に起因する。

【0122】本発明の処理組成物を用いて現像処理を実施した感光材料は残留増感色素に起因するステイン△D_Bが小さくすなわち白地部分の着色が少ないと、かつ本発

明の処理組成物は4週間経時しても室温では全く透明、低温(-5°C)においても全く透明または濁りが認められる程度であり沈殿を生じることはない。これより本発明が処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインを低減する作用に優れ、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じない組成物であることが示された。

【0123】

【化25】



FL-2

【0124】

実施例2

(1) 漂白組成物の調製

水 400mL

本発明の化合物 表2

m-カルボキシベンゼンスルフィン酸 50.0g

エチレンジアミン4酢酸(III)アンモニウム 210g

エチレンジアミン4酢酸 7.5g

硝酸アンモニウム 24.0g

硝酸アンモニウム

水を加えて全量 1000mL
 pH (25°C、硝酸とアンモニア水で調整) 6.00.

【0125】

(2) 定着組成物の調製

本発明の化合物	表3
チオ硫酸アンモニウム (750g/mL)	575mL
イミダゾール	7.5g
エチレンジアミン4酢酸	9.0g
亜硫酸アンモニウム	183g
水を加えて全量 1000mL	
pH (25°C、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00.

【0126】(3) 現像処理

実施例1と同様の現像処理を行なった。ただし発色現像
 補充液には、実施例1の試料1-1を3.8倍に水で希
 調した液を用いた。漂白定着液には(1)で調
 製した漂白組成物と(2)で調製した定着組成物を1:
 1に混合し1.5倍に希釈した液を用いた。漂白定着液
 のタンク液は(1)で調製した漂白組成物と(2)で調
 製した定着組成物を1:1に混合し3倍に希釈した液を
 用いた。漂白組成物と定着組成物の組合せは表4の

通りである。

【0127】(4) 評価

(i) 沈殿析出に対する安定性

実施例1と同様の評価を行なった。

【0128】(ii) カラーベーバー処理での写真特性

実施例1と同様の評価を行なった。

【0129】(iii) 結果

【表2】

表2

試料	添加 化合物	添加量 (nmol)	析出評価 (-5°C)	析出評価 (室温)	備考
2-1	なし	-	◎	◎	比較例
2-1	8	5	◎	◎	本発明
2-3	13	5	◎	◎	本発明
2-4	20	5	◎	◎	本発明
2-5	22	5	◎	◎	本発明

【0130】

【表3】

表3

試料	添加 化合物	添加量 (nmol)	析出評価 (-5°C)	析出評価 (室温)	備考
3-1	なし	-	◎	◎	比較例
3-2	8	5	○	○	本発明
3-3	13	5	◎	◎	本発明
3-4	20	5	○	○	本発明
3-5	22	5	○	○	本発明

【0131】

【表4】

表4

漂白組成物	定着組成物	写真特性 評価 (△D _g)	備考
2-1	3-1	0.020	比較例
2-3	3-1	0.009	本発明
2-3	3-3	0.007	本発明
2-1	3-5	0.010	本発明
2-5	3-5	0.008	本発明

【0132】表2及び表3より本発明の処理組成物は4週間経時しても室温では全く透明、低温(-5°C)においても全く透明または渋りが認められる程度であり沈殿

を生じことはない。表4より本発明の処理組成物を用いて現像処理を実施した感光材料は残留増感色素に起因するステインD_gが小さくすなわち白地部分の着色が少ない。これより本発明が処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインを低減する作用に優れ、かつ処理組成物の低温保存時において析出沈殿物の生じない組成物であることが示された。

【0133】

【発明の効果】以上に詳記したように、一般式(I)で示されるトリアジン誘導体を含有する本発明のハロゲン化銀写真感光材料用処理組成物及びそれを用いる画像形成方法は、処理済みの感光材料に生ずる残留増感色素に起因するステインが低減され、かつ処理組成物の低温保存

(24) 102-296744 (P2002-296744A)

時においても析出沈殿物の生じなることのない優れた効果を有する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H016 BK03 BL05 BL09